

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

G 03 c, 1/68

G 03 f, 7/02

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

57 b, 1/68

57 d, 2/01

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2064 079

Aktenzeichen: P 20 64 079.3

Anmeldetag: 28. Dezember 1970

Offenlegungstag: 13. Juli 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Photopolymerisierbare Kopiermasse

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Kalle AG, 6202 Wiesbaden-Biebrich

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Faust, Raimund Josef, Dr.-Ing., 6202 Wiesbaden-Biebrich

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

Best Available Copy

DT 2064079

Beschreibung  
zur Anmeldung der  
KALLE AKTIENGESELLSCHAFT  
Wiesbaden-Biebrich

für ein Patent auf

Photopolymerisierbare Kopiermasse

Die Erfindung betrifft eine neue photopolymerisierbare  
Kopiermasse, die in flüssiger Form oder als feste  
Schicht auf einem Träger vorliegt und als wesentliche  
Bestandteile mindestens ein Bindemittel, mindestens  
eine polymerisierbare Verbindung und mindestens einen  
Photoinitiator enthält.

Photopolymerisierbare Massen, wie sie heute in der Reproduktionstechnik als Kopierschichten Einsatz finden, enthalten photopolymerisierbare Verbindungen, z. B. Ester der Acryl- oder Methacrylsäure, besonders die der Acrylsäure, mit mehrwertigen aliphatischen Alkoholen. Beispiele sind die folgenden Monomeren: Hexandiol-(1,6)-diacrylat, Triäthylenglykoldiacrylat, Polyäthylenglykoldiacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, Diglycerindiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat und andere.

Die bisher verwendeten Monomeren besitzen entweder eine störend hohe Flüchtigkeit, wie z. B. Triäthylenglykoldiacrylat, Trimethyloläthantriacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, oder sie sind bei Zimmertemperatur fest, wie z. B. Pentaerythrittetraacrylat, und kristallisieren in der Fotopolymerschicht aus, wodurch sich eine Reihe bekannter Mängel einstellen. Andere Monomere besitzen zwar genügend niedrige Dampfdrucke und flüssigviskosen Charakter, z. B. Polyäthylenglykoldiacrylat und Pentaerythrittriacrylat, diese Monomeren sind jedoch im allgemeinen nur auf besonders veredelten Metallträgern,

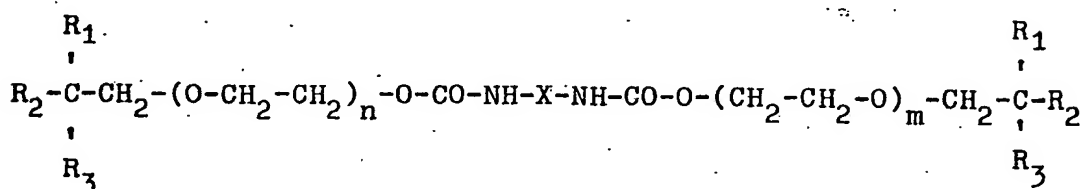
z. B. auf besonders aufgerauhtem und gegebenenfalls eloxiertem Aluminium verwendbar, da auf anderen metallischen Trägern die Haftung zu schlecht ist.

Dieser Nachteil fällt besonders bei Trägern aus Kupfer ins Gewicht und wenn die Schicht mit wäßrig-alkalischen Lösungen entwickelt werden soll, d. h. wenn in wäßrigem Alkali lösliche oder quellbare Bindemittel verwendet werden. Praktisch alle bisher für Photopolymerschichten vorgeschlagenen Acryl- und Methacrylsäureester ergeben in Kombination mit wäßrig-alkalisch entwickelbaren Bindemitteln keine ausreichende Haftung auf Kupfer. Zu diesen Bindemitteln gehören z. B. die sonst häufig verwendeten Mischpolymerisate aus Methylmethacrylat und Methacrylsäure mit Säurezahlen über 150.

Aufgabe der Erfindung war es, neue photopolymerisierbare Monomere zu finden, mit denen man wäßrig-alkalisch entwickelbare Schichten formulieren kann, die nach der Belichtung auf metallischen Trägern, insbesondere auf Kupfer, gut haften.

2064079

Gegenstand der Erfindung ist eine neue photopoly-  
merisierbare Kopiermasse, die als wesentliche  
Bestandteile mindestens ein Bindemittel, mindestens  
eine polymerisierbare Verbindung und mindestens  
einen Photoinitiator enthält. Die erfindungsgemäße  
Kopiermasse ist dadurch gekennzeichnet, daß sie als  
polymerisierbare Verbindung mindestens eine Verbindung  
der allgemeinen Formel I



enthält, worin

- X einen gesättigten Kohlenwasserstoffrest  
mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen  
Arylenrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen,  
R<sub>1</sub> Alkyl mit 1 - 3 C-Atomen, R<sub>4</sub> oder CH<sub>2</sub>R<sub>4</sub>,  
R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gleich oder verschieden sind und H, CH<sub>3</sub>  
oder CH<sub>2</sub>R<sub>4</sub>,  
R<sub>4</sub> O-CO-CR<sub>5</sub> = CH<sub>2</sub>,  
R<sub>5</sub> H oder CH<sub>3</sub> und

n und m gleiche oder verschiedene Zahlen  
von 0 bis 20

bedeuten, wobei  $R_4$  in mindestens einem der Reste  $R_1$ ,  
 $R_2$  und  $R_3$  vertreten ist.

Vorzugsweise werden solche Verbindungen gewählt, in  
denen X ein gesättigter Kohlenwasserstoffrest ist,  
der geradkettig, verzweigt oder alicyclisch sein  
bzw. aus derartigen Anteilen zusammengesetzt sein  
kann. Vor allem werden längere aliphatische bzw.  
cycloaliphatische Reste, d. h. solche mit etwa 4 bis  
12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt, da diese Verbindungen  
leicht zugänglich sind und Schichten mit besonders  
guten mechanischen Eigenschaften ergeben.

Die erfindungsgemäßen Kopiermassen ergeben nach der  
Belichtung gehärtete Schichtteile, die vorzüglich  
auf Metallträgern aller Art, insbesondere auch auf  
Kupfer, haften, während die unbelichteten Schicht-  
teile leicht und sauber mit wässrig-alkalischen Ent-  
wicklerlösungen entfernt werden können. Eine besonders  
gute Haftung zeigen Kopiermassen aus Monomeren, in  
denen der Rest X mindestens eine, bevorzugt mehrere  
seitenständige Methylgruppen enthält. Entsprechende

Vorteile zeigen auch die Methacrylate gegenüber den Acrylaten, insbesondere bei der Haftung auf Kupferträgern.

Die erfindungsgemäß verwendeten Monomeren sind hochviskose, weitgehend farblose Produkte. Sie werden in an sich bekannter Weise aus Diisocyanaten und Acryl- oder Methacrylsäurepartialestern mehrwertiger Alkohole hergestellt. Die hierbei verwendeten Partialester, die mindestens eine, aber vorzugsweise auch nicht mehr als eine freie Hydroxygruppe enthalten, sind größtenteils selbst als Photomomere bekannt und geeignet.

Beispiele für derartige Partialester sind Hydroxyäthylacrylat, Hydroxypropylacrylat (n oder iso), Hydroxyäthylmethacrylat, 2-Hydroxy-butylmethacrylat, 4-Hydroxy-butylmethacrylat, Trimethyloläthandiacrylat, Trimethylolpropandimethacrylat, Pentaerythrittriacylat und -trimethacrylat, Diäthylenglykolmonoacrylat, Triäthylenglykolmonomethacrylat, Hexaäthylenglykolmonomethacrylat und weitere Polyäthylenglykolmonomethacrylate mit bis zu etwa 20 Oxyäthyleneinheiten. Ebenfalls geeignet sind die bekannten Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden, insbesondere Äthylenoxid, mit z. B. Trimethylolpropan-

dimethacrylat, Pentaerythrittriacrylat und Trimethylol-  
äthandimethacrylat mit etwa 1 bis 15 Oxyalkyleneinheiten  
(vgl. deutsche Auslegeschrift 1 267 547).

Die als Reaktionsteilnehmer verwendeten Diisocyanate  
sind ebenfalls bekannt oder analog zu bekannten Ver-  
bindungen herzustellen. Beispiele sind Äthylendiisocyanat,  
Propylendiisocyanat, Butylen-1,3-diisocyanat, Hexamethylen-  
diisocyanat, 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat,  
2,4-Dimethyl-6-äthyl-octamethylen-diisocyanat, Cyclohexylen-  
diisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat, 1,4-Di-isocyanato-  
methyl-cyclohexan, 1,3-Di-isocyanatoäthyl-cyclohexan,  
Toluylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat und Cumol-  
2,4-diisocyanat.

Die Umsetzung wird zweckmäßig in Gegenwart eines tertiären  
Amins als Katalysator in einem inerten Lösungsmittel,  
wie Benzol oder Toluol, durchgeführt. Im allgemeinen  
werden der einfacheren Herstellung wegen die symmetrischen  
Diurethane, die aus 1 Mol Diisocyanat und 2 Mol einer  
Hydroxyverbindung erhalten werden, bevorzugt. Es können  
aber ebenso gut auch die gemischten Vertreter, in denen  
die Reste an beiden Urethangruppierungen verschieden  
sind, verwendet werden. Für die Herstellung lichtempfind-



licher Kopiermassen kann es sogar von Vorteil sein, wenn das Monomere ein zwar reproduzierbares, aber uneinheitliches Gemisch aus verschiedenen Bestandteilen ist, da sich damit erfahrungsgemäß besonders homogene, nicht kristallisierende Kopierschichten herstellen lassen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Diurethane sind zum Teil aus der USA-Patentschrift 3 297 745 bekannt. Eine Verwendbarkeit für die Herstellung photopolymerisierbarer Massen ist dort nicht erwähnt.

Die erfindungsgemäße Kopiermasse kann außer Photoinitiatoren, Bindemitteln und den beschriebenen polymerisierbaren Verbindungen noch eine Reihe weiterer Zusätze enthalten, z. B.:

Inhibitoren zur Verhinderung der thermischen Polymerisation  
der Massen,

Wasserstoffdonatoren,

die sensitometrischen Eigenschaften derartiger

Schichten modifizierende Stoffe,

Farbstoffe,

gefärbte und ungefärbte Pigmente,

Farbbildner,  
Indikatoren und  
Weichmacher.

Diese Bestandteile sind zweckmäßig so auszuwählen, daß sie in dem für den Initiierungsvorgang wichtigen aktinischen Wellenlängenbereich möglichst wenig absorbieren.

Als Photoinitiatoren in der erfindungsgemäßen Kopiermasse können eine Vielzahl von Substanzen Verwendung finden. Beispiele sind Benzoin, Benzoinäther, Mehrkernchinone, z. B. 2-Äthyl-anthrachinon, Acridinderivate, z. B. 9-Phenyl-acridin, 9-p-Methoxyphenyl-acridin, 9-Acetylamino-acridin, Benz(a)acridin; Phenazinderivate, z. B. 9,10-Dimethyl-benz(a)phenazin, 9-Methyl-benz(a)phenazin, 10-Methoxy-benz(a)phenazin; Chinoxalinderivate, z. B. 6,4',4''-Trimethoxy-2,3-diphenyl-chinoxalin, 4',4''-Dimethoxy-2,3-diphenyl-5-aza-chinoxalin; Chinazolin-derivate und dgl. mehr.

Als Bindemittel können eine Vielzahl löslicher organischer Polymerisate Einsatz finden. Als Beispiele seien genannt: Polyamide, Polyvinylester, Polyvinylacetale, Polyvinyl-

äther, Polyacrylsäureester, Polymethacrylsäureester, Polyester, Alkydharze, Polyacrylamid, Polyvinylalkohol, Polyäthylenoxid, Polydimethylacrylamid, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylmethylformamid, Polyvinylmethylacetamid sowie Mischpolymerisate der Monomeren, die die aufgezählten Homopolymerisate bilden.

Ferner kommen als Bindemittel Naturstoffe oder abgewandelte Naturstoffe in Betracht, z. B. Gelatine, Celluloseäther und dgl.

Mit Vorteil werden Bindemittel verwendet, die in wäßrig-alkalischen Lösungen löslich oder mindestens quellbar sind, da sich Schichten mit solchen Bindemitteln mit den bevorzugten wäßrig-alkalischen Entwicklern entwickeln lassen. Derartige Bindemittel können z. B. die folgenden Gruppen enthalten:  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-$  und dgl.. Als Beispiele hierfür und zugleich als bevorzugte Vertreter seien genannt: Maleinatharze, Polymerisate aus N-(p-Tolylsulfonyl)-carbaminsäure-( $\beta$ -methacryloyloxy)-äthylester und Mischpolymerisate dieser und ähnlicher Monomeren mit anderen Monomeren, Styrol-Maleinsäure-anhydrid-Mischpolymerisate und Methylmethacrylat-Methacrylsäure-Mischpolymerisate.

Den erfindungsgemäßen Kopiermassen können auch andere photopolymerisierbare Monomere in kleinerer Menge zugesetzt werden, wobei selbstverständlich im Auge zu behalten ist, daß durch diese die durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Monomeren in der photopolymerisierbaren Masse erzielten, oben erläuterten Vorteile nicht zu stark herabgesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Kopiermasse kann gewerblich in Form einer Lösung oder Dispersion, z. B. als sogenannter Kopierlack, verwertet werden, die vom Verbraucher selbst auf einen individuellen Träger, z. B. zum Formteilätzen, für die Herstellung kopierter Schaltungen und dgl., aufgebracht und nach dem Trocknen belichtet und entwickelt wird. Für die gleichen Zwecke kann die Masse auch als vorgefertigte übertragbare lichtempfindliche Schicht auf einem Zwischenträger, z. B. einer Kunststoffolie, vorliegen und eingesetzt werden. Die Schicht kann in diesem Falle vom Anwender unter Druck und Erwärmen auf den gewünschten Träger kaschiert, dann belichtet und nach Abziehen des Zwischenträgers entwickelt werden. Die Masse kann auch als fertig vorsensibilisiertes lichtempfindliches Kopiermaterial z. B. für die Herstellung von Druckplatten für den Flach-, Hoch- oder Tiefdruck, in den Handel gebracht werden.

Obwohl die erfindungsgemäßen Kopiermassen verhältnismäßig unempfindlich gegenüber Luftsauerstoff sind, ist es in vielen Fällen vorteilhaft, die Massen während der Lichtpolymerisation dem Einfluß des Luftsauerstoffes weitgehend zu entziehen. Im Fall der Anwendung der Masse in Form vorsensibilisierter Kopiermaterialien ist es empfehlenswert, einen geeigneten, für Sauerstoff wenig durchlässigen Deckfilm aufzubringen.

Dieser kann selbsttragend sein und vor der Entwicklung der Kopierschicht abgezogen werden oder vorzugsweise aus einem Material bestehen, das sich in der Entwicklerflüssigkeit löst oder mindestens an den nicht gehärteten Stellen bei der Entwicklung entfernen läßt. Hierfür geeignete Materialien sind z. B. Wachse, Polyvinylalkohol, Polyphosphate und Zucker. Wenn die Masse als übertragbare Photoresistschicht auf einem Zwischenträger vorliegt, kann sie vorteilhaft auch auf der anderen Schichtseite mit einer dünnen, abziehbaren Schutzfolie, z. B. aus Polyäthylen, bedeckt sein.

Als Träger für mit der erfindungsgemäßen Kopiermasse hergestellte Kopiermaterialien sind beispielsweise Aluminium, Stahl, Zink, Kupfer und Kunststoff-Folie,

z. B. aus Polyäthylenterephthalat oder Celluloseacetat, sowie Siebdruckträger, wie Perlongaze, geeignet. Die Trägeroberfläche kann chemisch oder mechanisch vorbehandelt werden, um die Haftung der Schicht richtig einzustellen bzw. das Reflexionsvermögen des Trägers im aktinischen Bereich der Kopierschicht herabzusetzen (Lichthofschutz).

Die Herstellung der lichtempfindlichen Materialien unter Verwendung der erfindungsgemäßen Kopiermasse erfolgt in bekannter Weise. So kann man diese in einem Lösungsmittel aufnehmen und die Lösung bzw. Dispersion durch Gießen, Sprühen, Tauchen, Antrag mit Walzen usw. auf den vorgesehenen Träger als Film antragen und anschließend antrocknen. Dicke Schichten (z. B. von 250  $\mu$  und darüber) kann man durch Extrudieren oder Verpressen als selbsttragende Folie herstellen, welche dann auf den Träger laminiert wird.

Die Kopierschichten werden in bekannter Weise belichtet und entwickelt. Als Entwickler sind vorzugsweise wässrig-alkalische Lösungen, z. B. von Alkaliphosphaten oder Alkalisilikaten, geeignet, denen gegebenenfalls

kleine Mengen an mischbaren organischen Lösungsmitteln zugesetzt werden können. Gewünschtenfalls können auch organische Lösungsmittel oder Gemische davon als Entwickler verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Kopiermassen lassen sich, wie oben erwähnt, für die verschiedensten Anwendungsgebiete einsetzen. Mit besonderem Vorteil werden sie zur Herstellung von Photoresist- bzw. Ätزشchutzschichten auf metallischen Trägern verwendet. Vor allem sind sie zur Anwendung auf Trägern aus Kupfer geeignet, wie sie z. B. zur Herstellung von kopierten Schaltungen, von Tiefdruckformen und von Mehrmetall-Offsetdruckformen verwendet werden. Die ausgezeichnete Haftung der belichteten Schichtteile bewährt sich bei diesen bevorzugten Anwendungsformen nicht nur während der Entwicklung, sondern auch während einer nachfolgenden Ätzung des Trägers, bei der die Schichten bei Verwendung geeigneter Bindemittel eine gute Ätzresistenz zeigen.

Die Kopiermassen lassen sich besonders gut in der Form sogenannter Trockenresistmaterialien, wie sie oben erwähnt wurden, einsetzen und handhaben, da sie sich

auch trocken zu gut haftenden Schichten auf Metall-träger übertragen lassen. In diesem Fall sind als transparente Zwischenträgerfolien besonders Polyester-folien geeignet.

Die folgenden Beispiele erläutern einzelne Ausführungs-formen der erfindungsgemäßen Kopiermasse. Wenn nichts anderes angegeben ist, sind Prozentzahlen und Mengen-verhältnisse in Gewichtseinheiten angegeben. Als Gewichtsteil (Gt.) ist 1 g zu setzen, wenn als Volumteil (Vt.) 1 ml gewählt wird.

#### Beispiel 1

Eine Lösung von

2,8 Gt. eines Terpolymerisats aus Methylmethacrylat,  
n-Hexylmethacrylat und Methacrylsäure  
(25:125:30) mit der Säurezahl 202,

2,8 Gt. des unten beschriebenen Umsetzungsproduktes  
aus 2,2,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat  
und Hydroxyäthylmethacrylat,

0,12 Gt. 1,2-Benzacridin,

0,1 Gt. Mercaptobenzthiazol



2064079

0,25 Gt. Triäthylenglykoldiacetat,  
0,04 Gt. Tri-[4-(3-Methyl-phenylamino)-phenyl]-  
methylacetat

in 20 Vt. Äthylenglykolmonoäthyläther wird durch  
Filtrieren von etwa auftretenden ungelösten Anteilen  
gereinigt. Danach wird die Beschichtungslösung auf die  
unten angegebenen Träger aufgeschleudert. Die erhaltenen  
Platten werden 2 Minuten bei 100° C im Trockenschrank  
getrocknet, das Schichtgewicht beträgt zwischen 4 und  
10 g/m<sup>2</sup>.

Das verwendete Photomonomere wird wie folgt hergestellt:

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und  
Trockenrohr werden 6750 Vt. trockenes Benzol, 1170 Gt.  
Hydroxyäthylmethacrylat, 945 Gt. 2,2,4-Trimethyl-hexa-  
methylen-diisocyanat und 4,5 Gt. Diäthylcyclohexylamin  
unter Zugabe von 45 Gt. Kupferpulver 4 Stunden zu  
leichtem Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das  
Kupfer abfiltriert und die Benzollösung 2x mit je  
1000 Vt. gesättigter NaCl-Lösung und 1x mit Wasser  
ausgeschüttelt. Nun werden 10,5 Gt. Hydrochinonmono-  
methyläther zur Benzollösung gegeben und das Benzol  
in Einzelportionen im Rotationsvakuumverdampfer bei

209829/1051

50° C abgezogen.

Ausbeute: 1910 Gt. = 90,5 % d. Theorie.

Das Produkt enthält 0,55 Gew.-% Stabilisator.

Analyse: N, ber.: 5,95; gef.: 5,9.

Die Schicht wird mit einem Xenon-Kopiergerät der Fa. Klimsch & Co., Frankfurt/Main, Type Bikop, Mod. Z, 8 kW, im Abstand von 80 cm zwischen Lampe und Kopierrahmen 1 Minute unter einer kombinierten Negativvorlage, bestehend aus einem 21-stufigen Halbton-Graukeil, dessen Dichteumfang 0,05 - 3,05 mit Dichteinkrementen von 0,15 beträgt, und 60er und 120er Strich- und Punktraster-vorlagen, belichtet.

Die belichtete Kopierschicht wird mit einem wäßrig-alkalischen Entwickler entwickelt, der die folgende Zusammensetzung und den pH-Wert 11,3 besitzt:

1000 Gt. Wasser, 1,5 Gt. Natriummetasilikatnonahydrat, 3 Gt. Polyglykol 6000, 0,6 Gt. Lävulinsäure, 0,3 Gt. Strontiumhydroxidooctahydrat. Die Platte wird mit dem

Entwickler 30 bis 60 Sekunden überwischt und mit Wasser danach abgespült. Dann wird mit 1 %iger Phosphorsäure fixiert und abschließend mit schwarzer Fettfarbe eingefärbt.

Als Trägermaterial wird verwendet:

- a) mit Drahtbürsten mechanisch aufgerauhtes Aluminium,
- b) elektrolytisch aufgerauhtes und anodisiertes Aluminium mit 3 g Oxid/m<sup>2</sup>,
- c) Chromblech,
- d) Stahlblech,
- e) Stahlblech, verzinkt.

Auf allen Trägermaterialien wird eine gute Haftung der Fotopolymerschicht erzielt. Die Aufentwicklung der Nichtbildstellen ist sauber durchführbar, so daß selbst die feinen Lichtpunkte des 120er Rasters einwandfrei abgebildet sind.

Die relative Lichtempfindlichkeit der wie oben belichteten Platten beträgt bei den Trägern a), c), d) und e) 5 bis 6 Keilstufen, bei dem stärker veredelten Träger b) 7 bis 8 Keilstufen.

Die so erhaltenen Druckplatten sind direkt für den Offsetdruck verwendbar.

Wie aus dem Beispiel hervorgeht, ist es nicht nötig, eine Sauerstoffbarriereschicht auf die Kopierschicht aufzubringen. Bringt man trotzdem eine Deckschicht aus Zucker, Methylcellulose und Saponin (2:1:0,15) aus einer Lösung in 96,85 Gt. Wasser auf, dann erhält man im Durchschnitt zwei bis drei Keilstufen mehr.

Aufgrund der hohen Viskosität des verwendeten Monomeren besitzen die Kopierschichten mit und ohne Deckschicht nichtklebrige, griffeste Oberflächen. Die Entwicklerresistenz dieser Schichten ist sehr gut.

Die Flachdruckplatten liefern im Offsetdruck auf einer Dualithmaschine mehr als 100.000 einwandfreie Drucke. Die Lagerfähigkeit der Kopierschicht ist ausgezeichnet.

#### Beispiel 2

Eine Lösung von

2,8 Gt. eines Mischpolymerisats aus Methylmethacrylat und Methacrylsäure mit der Säurezahl 85 und dem mittleren Molekulargewicht 34000,

2,8 Gt. des unten angegebenen Monomeren,  
0,2 Gt. 9-Phenyl-acridin,  
0,03 Gt. des in Beispiel 1 verwendeten Triphenyl-  
methanfarbstoffs,  
0,25 Gt. Triäthylenglykoldiacetat

in 30 Vt. Äthylenglykolmonoäthyläther wird filtriert und auf elektrolytisch aufgerauhtes und anodisiertes Aluminium mit 3 g Oxid/m<sup>2</sup> in Schichtdicken von 4 bis 6 g/m<sup>2</sup> trocken aufgeschleudert. Die Belichtung, Entwicklung und Beurteilung der Druckplatte erfolgt wie in Beispiel 1. Bei einer Belichtungszeit von 1 Minute mit dem dort angegebenen Kopiergerät werden 7 bis 8 voll geschwärzte Keilstufen erhalten.

Als Monomeres wird das Umsetzungsprodukt aus 1 Mol 1,1,3-Trimethyl-3-isocyanatomethyl-5-isocyanato-cyclohexan und 2 Mol Hydroxyäthylmethacrylat verwendet. Es wird analog zu dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren hergestellt. (N ber.: 5,8; gef.: 5,7).

Statt des genannten Fotomonomeren können auch gleiche Mengen des Umsetzungsproduktes aus 1 Mol 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat und 2 Mol Hydroxypropylmethacrylat

2064079

(N ber.: 5,62 %, gef.: 5,3 %) oder des Umsetzungsproduktes aus 1 Mol 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat und 2 Mol Hydroxyäthylacrylat (N ber.: 6,34; gef.: 6,2) verwendet werden. Bei gleicher Belichtung und Entwicklung wie oben werden 6 bzw. 5 voll geschwärzte Keilstufen erhalten.

Brauchbare Druckformen werden auch bei Verwendung eines Monomeren erhalten, das durch Umsetzen von 1 Mol Äthylen-diisocyanat mit 2 Mol Hydroxypropylmethacrylat erhalten worden ist.

### Beispiel 3

Eine Lösung von

- 2,8 Gt. des in Beispiel 1 verwendeten Terpolymerisats,
- 2,8 Gt. des unten angegebenen Monomeren,
- 0,2 Gt. 9-Phenyl-acridin,
- 0,25 Gt. Diäthylenglykolmonoethyläther,
- 0,03 Gt. des in Beispiel 1 verwendeten Triphenylmethanfarbstoffs

in 30 Vt. Äthylenglykolmonoethyläther wird filtriert und auf elektrolytisch aufgerauhtes und anodisiertes Aluminium mit 3 g Oxid/m<sup>2</sup> aufgeschleudert. Die Belichtung, Entwicklung und Beurteilung erfolgen wie in Beispiel 1. Es werden 7 voll geschwärzte und insgesamt 9 erkennbare Keilstufen erhalten.

209829/1051

Das verwendete Monomere wird durch Umsetzen von 1 Mol 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat mit 2 Mol Pentaerythrittriacylat in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise hergestellt. (N ber.: 3,48, gef.: 3,2).

Statt des soeben beschriebenen kann auch die Menge des Umsetzungsproduktes aus 1 Mol 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat und 2 Mol Trimethyloläthandiacrylat (N ber.: 4,21, gef.: 4,2) oder des Umsetzungsproduktes aus 1 Mol 1,1,3-Trimethyl-3-isocyanatomethyl-5-isocyanato-cyclohexan und 2 Mol Hydroxyäthylacrylat (N ber.: 6,17, gef.: 6,3) verwendet werden. Bei gleicher Belichtung und Entwicklung wie oben werden 10 bzw. 4 voll geschwärzte Keilstufen erhalten.

#### Beispiel 4

Eine für den Buchdruck geeignete Druckfolie wird aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

- 10 Gt. des in Beispiel 1 verwendeten Terpolymerisats,
- 6 Gt. des in Beispiel 1 verwendeten Monomeren,
- 1,0 Gt. Triäthylenglykoldiacetat,
- 0,06 Gt. Benzoinisopropyläther.

Die Komponenten werden in 25 ml Äthylenglykolmonoäthyl-äther gelöst, und die Lösung wird auf einen waagrecht gelagerten elektrolytisch aufgerauhten und eloxierten Aluminiumträger gegossen und gut trocknen gelassen.

Die trockene etwa 1 mm dicke Schicht wird unter einer kombinierten Strichraster-Schriftvorlage mit einem Röhrenbelichtungsgerät der Firma Moll, Solingen-Wald, mit eng aneinanderliegenden Leuchtstoffröhren des Typs Philips TLAK-40 W/05 im Abstand von 5 cm 10 Minuten lang belichtet. Entwickelt wird mit einem wäßrig-alkalischen Entwickler, wie er in Beispiel 1 beschrieben ist. Nach etwa 15 bis 20 Minuten leichtem Reiben der belichteten Folie mit einem Pinsel im Entwicklerbad wird ein konturenscharfes Relief mit einer Relieftiefe von 0,5 mm erhalten.

Statt des Photomonomeren können auch gleiche Mengen des in Beispiel 3 erwähnten Umsetzungsproduktes aus 1,1,3-Trimethyl-3-isocyanatomethyl-5-isocyanato-cyclohexan und Hydroxyäthylacrylat, des Umsetzungsproduktes aus 1 Mol 2,2,4-Trimethyl-hexamethyldiisocyanat und 2 Mol Pentaerythrittrimethacrylat oder des Umsetzungsproduktes aus 1 Mol 1,1,3-Trimethyl-3-isocyanatomethyl-5-isocyanato-cyclohexan und 2 Mol Hydroxypropylmethacrylat verwendet werden.



Die Platten werden wie oben beschrieben belichtet und entwickelt, wobei Reliefs von etwa 0,5 mm Tiefe mit guter Reliefschärfe und guter Auflösung bis zu 56 Linien/cm erhalten werden.

#### Beispiel 5

Eine Hochdruckplatte wird durch Beschichtung einer Einstufen-Zinkätzplatte mit einer Ätzresistschicht hergestellt. Die Ätzresistschicht hat folgende Zusammensetzung:

- 2,8 Gt. des in Beispiel 1 verwendeten  
Terpolymerisats,
- 2,8 Gt. des in Beispiel 1 verwendeten  
Monomeren,
- 0,1 Gt. 9-Phenyl-acridin,
- 0,1 Gt. Polyoxyäthylensorbitanmonooleat,
- 0,04 Gt. des in Beispiel 1 verwendeten  
Farbstoffs,
- 13,0 Gt. Äthylenglykolmonoäthyläther.

Die Lösung wird nach Filtration auf die Zinkplatte aufgeschleudert.

Belichtet wird 1,5 Minuten mit einer 5 kW Xenon-Punktlichtlampe COP 5000 der Firma Staub, Neu-Isenburg, unter einer Strichrastervorlage mit beigelegtem Kodak-Stufenkeil. Nach 1 Minute Entwickeln mit dem in Beispiel 1 beschriebenen Entwickler wird ein einwandfreies Bild der Vorlage erhalten. Erhaltene Keilstufen: 6.

Zur Herstellung einer Hochdruckform wird die freigelegte Zinkoberfläche 5 Minuten bei Raumtemperatur mit 6 %iger Salpetersäure geätzt. Parallelversuche mit einer Einstufen-Ätzmaschine mit 6 %iger Salpetersäure bei 27° C lieferten nach 30 Minuten ebenso wie oben Druckformen, die für den Buchdruck geeignet sind.

#### Beispiel 6

Eine Beschichtungslösung aus

- 2,8 Gt. eines Mischpolymerisats aus Methylmethacrylat und Methacrylsäure mit der Säurezahl 85 und dem mittleren Molekulargewicht 34000,
- 2,8 Gt. des in Beispiel 1 verwendeten Monomeren,
- 0,2 Gt. 9-Phenyl-acridin,
- 0,03 Gt. des in Beispiel 1 verwendeten Farbstoffs,
- 0,25 Gt. Diäthylenglykolmonoethyläther
- und 30,0 Gt. Äthylenglykolmonoäthyläther

wird auf eine Messing/Chrom-Bimetallplatte aufgeschleudert und getrocknet. Danach überzieht man die Kopierschicht mit einer 1-2  $\mu$  starken Schutzschicht aus Polyvinylalkohol und belichtet 30 Sekunden unter einer Positivvorlage mit der in Beispiel 5 angegebenen Lichtquelle und entwickelt wie in Beispiel 1. Danach wird das freigelegte Chrom etwa 2 Minuten mit einer Lösung aus 17,4 %  $\text{CaCl}_2$ , 35,3 %  $\text{ZnCl}_2$ , 2,1 %  $\text{HCl}$  und 45,2 % Wasser weggeätzt und die gehärtete Photopolymerschicht mit Äthylenglykolmonoäthyläther/Aceton entfernt. Anschließend wird mit 1 %iger Phosphorsäure überwischt und mit Fettfarbe eingefärbt. Die Bimetallplatte ist damit druckfertig.

#### Beispiel 7

Eine für die Herstellung gedruckter Schaltungen, autotypischer Tiefdruckformen und für das Formteilätzen geeignete Photoresistlösung wird aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

- 2,8 Gt. eines Terpolymerisats aus Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat und Methacrylsäure (75:375:90) mit der Säurezahl 146,
- 2,8 Gt. des in Beispiel 1 verwendeten Monomeren,
- 0,2 Gt. 9-Phenyl-acridin,

0,25 Gt. Triäthylenglykoldiacetat,  
0,03 Gt. des in Beispiel 1 verwendeten  
Farbstoffs,  
30 Vt. Äthylenglykolmonoäthyläther.

Die Lösung wird durch Tauchen oder Aufschleudern zu Schichtdicken von 3 bis 10  $\mu$ , vorzugsweise 5  $\mu$ , (trocken) auf eine mit einer 35  $\mu$  starken Kupferfolie kaschierte Platte aus Phenoplast-Schichtstoff aufgebracht und 2 Minuten bei 100° C getrocknet. Es wird wie in Beispiel 1 belichtet und entwickelt. Man erhält eine ausgezeichnet haftende Ätzreserve mit sehr guter Auflösung. Die Entwicklerresistenz ist so gut, daß bei der 10-fachen Entwicklungszeit noch keinerlei Angriff des Entwicklers auf die Ätzreserve beobachtet werden kann. Die nach dem Entwickeln freigelegten Kupferoberflächen werden bei 42° C mit einer  $\text{FeCl}_3$ -Lösung von 42° B $\phi$  geätzt. Die Ätzzeit in einer Sprühätzmaschine der Firma Chemcut, Solingen, Typ 412 G, beträgt etwa 45 Sekunden. Die Ätzresistenz der Resistschicht ist ausgezeichnet. Unter den beschriebenen Bedingungen werden 10 volle Keilstufen erhalten.

Die beschriebene Ätzschuttschicht zeigt neben den genannten guten Eigenschaften auch gute Galvanoresistenz

in stark sauren (pH unterhalb 1) Metallbädern, z. B. im Glanzzinnbad, dem Blei/Zinn-Bad und dem Feinkornkupferplasticbad der Firma Schlötter und dem Goldbad der Firma Blasberg. Zu erwähnen ist ferner die ausgezeichnete Lagerfähigkeit dieser Photoresistlösung, die noch durch Zusatz von radikalischen Inhibitoren verbessert werden kann.

Die oben beschriebene flüssige Photoresistmasse kann auch als Trockenresist verwendet werden, wenn man sie wie in Beispiel 8 verarbeitet. Als Trockenresist zeigt die genannte Mischung ähnlich gute Eigenschaften.

#### Beispiel 8

Eine Lösung von

8,4 Gt. des in Beispiel 1 verwendeten  
Terpolymerisats,  
8,4 Gt. des in Beispiel 1 verwendeten Monomeren,  
0,3 Gt. 1,2-Benzacridin,  
0,75 Gt. Triäthylenglykoldiacetat,  
0,3 Gt. des in Beispiel 5 verwendeten Netzmittels,  
0,12 Gt. des in Beispiel 1 verwendeten Farbstoffs  
in 60 Vt. Äthylenglykolmonoäthyläther

wird auf biaxial verstreckte Polyäthylenterephthalat-  
folie von 25,  $\mu$  Stärke aufgeschleudert, so daß nach  
2 Minuten Trocknen bei 100° C eine Schichtdicke von  
10,  $\mu$  erhalten wird. Man erhält einen Trockenresistfilm  
von ausgezeichneter Flexibilität und bei Raumtemperatur  
klebefreier Oberfläche. Der Trockenresist wird mit einem  
Laminator Typ 9 LD der General Binding Corporation, USA,  
bei 130° C auf eine mit 35,  $\mu$  starker Kupferfolie  
kaschierte Phenoplast-Schichtstoffplatte aufkaschiert,  
1 Minute mit der in Beispiel 5 angegebenen Lichtquelle  
belichtet und nach dem Abziehen der Polyesterfolie wie  
in Beispiel 1 entwickelt. Die Ätzreserve besitzt ähnlich  
gute Eigenschaften in bezug auf Entwicklerresistenz,  
Ätzresistenz und Galvanoresistenz, wie sie in Beispiel 7  
beschrieben wurden.

Erhaltene Keilstufen: 8.

Auch hier wird eine ausgezeichnete Lagerfähigkeit des  
lichtempfindlichen Trockenresistmaterials beobachtet.

#### Beispiel 9

Eine Lösung von

2,8 Gt. des in Beispiel 1 verwendeten Terpoly-  
merisats,

2,8 Gt. des in Beispiel 1 verwendeten Monomeren,

0,5 Gt. Diäthylenglykolmonoethyläther,  
0,03 Gt. des in Beispiel 1 verwendeten  
Farbstoffs,  
0,025 Gt. 9-Phenyl-acridin  
in 12 Vt. Äthylenglykolmonoäthyläther

wird auf Polyäthylenterephthalatfolie von 25,  $\mu$  Stärke  
so aufgeschleudert, daß nach dem Trocknen (8 Minuten  
Fön, 3 Minuten bei 100° C im Trockenschrank) eine  
Schichtdicke von 25,  $\mu$  erhalten wird. Die Trockenresist-  
folie wird wie in Beispiel 8 beschrieben auf eine mit  
Kupfer kaschierte Schichtstoffplatte aufkaschiert. Man  
erhält nach 2 Minuten Entwickeln ein sauber aufent-  
wickeltes Bild der Vorlage. Die Entwicklerresistenz  
und Ätzwiderstand sowie alle in Beispiel 7 und 8 be-  
schriebenen Eigenschaften sind ausgezeichnet.

Erhaltene Keilstufen: 8.

Diese Mischung kann auch zu höheren Schichtdicken  
(35, 60 und 120,  $\mu$ ) verarbeitet und als Trockenresist  
verwendet werden.

Bei Ersatz des Monomeren durch die gleiche Menge des  
Umsetzungsproduktes aus 1 Mol 2,2,4-Trimethyl-hexa-  
methyldiisocyanat und 2 Mol Triäthylenglykolmonoacrylat  
erhält man einen Trockenresist mit ähnlich guten Eigen-  
schaften. Erhaltene Keilstufen: 9.

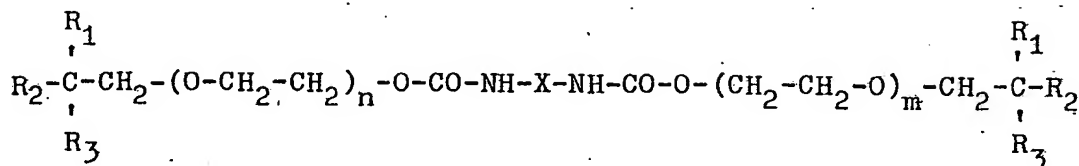
Ähnlich gute Eigenschaften werden mit Kopiermassen nach Beispiel 6, 7 oder 8 erzielt, wenn man statt des dort verwendeten Monomeren gleiche Mengen der Umsetzungsprodukte aus Hexamethylendiisocyanat und Hydroxypropylmethacrylat (N ber.: 6,14 %, gef.: 6,2 %), aus 2,2,4-Trimethyl-hexamethylendiisocyanat und Hydroxypropylacrylat (N ber.: 5,88 %, gef.: 5,8 %), aus 1,1,3-Trimethyl-3-isocyanatomethyl-5-isocyanato-cyclohexan und Pentaerythrittrimethacrylat (N ber.: 3,1 %, gef.: 3,2 %) oder aus Hexamethylendiisocyanat und Trimethylolpropan-diacrylat (N ber.: 4,28 %, gef.: 4,3 %) verwendet.

Etwas schlechter lassen sich Kopierschichten entwickeln, die statt der genannten Monomeren das Umsetzungsprodukt aus Toluylendiisocyanat und Trimethylolpropandiacrylat (N ber.: 4,26 %, gef.: 4,3 %) enthalten.



P a t e n t a n s p r ü c h e

- (1.) Photopolymerisierbare Kopiermasse, die als wesentliche Bestandteile mindestens ein Bindemittel, mindestens eine polymerisierbare Verbindung und mindestens einen Photoinitiator enthält, dadurch gekennzeichnet, daß sie als polymerisierbare Verbindung mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I



enthält, worin

- X einen gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Arylenrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen,  
 $R_1$  Alkyl mit 1 - 3 C-Atomen,  $R_4$  oder  $CH_2R_4$ ,

$R_2$  und  $R_3$  gleich oder verschieden sind und H,  $CH_3$   
oder  $CH_2R_4$ ,  
 $R_4$  O-CO-CR<sub>5</sub> =  $CH_2$ ,  
 $R_5$  H oder  $CH_3$  und  
n und m gleiche oder verschiedene Zahlen von  
0 bis 20

bedeuten, wobei  $R_4$  in mindestens einem der Reste  
 $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  vertreten ist.

2. Kopiermasse nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine  
Verbindung der allgemeinen Formel I enthält, worin

X einen gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit  
4 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet.

3. Kopiermasse nach Anspruch 1  
oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens  
eine Verbindung der allgemeinen Formel I enthält,  
worin  $R_5$  ein Methylrest ist.

4. Kopiermasse nach Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I enthält, worin

X ein Rest mit mindestens einer  
seitenständigen Methylgruppe ist.

5. Kopiermasse nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß sie ein in wäßrigem  
Alkali lösliches oder quellbares Bindemittel enthält.

6. Kopiermasse nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß sie als lichtempfindliche  
Schicht auf einem Träger aus Kupfer vorliegt.

7. Kopiermasse nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß sie als übertragbare  
lichtempfindliche Schicht auf einem Träger aus  
Kunststoffolie vorliegt.

*ifb* *Nur*

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**